Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über den Mechanismus der Oxydation der Harnsäure.

Auszug aus einer Schrift

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

Hohen Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Günther Schiemann.

Promotion: 29. April 1925.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei Vater & Blumberg, Breslau 3, Siebenhufenerstr. 11.

Referent: Professor Dr. Heinrich Biltz.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1925.

Wird Harnsäure in alkalischer Lösung mit einem Atome Sauerstoff oxydiert, so erhält man eine Oxydationslauge, aus der beim Eindampfen bei Anwesenheit von stark überschüssigem Alkali **uroxansaures Kalium**, nach dem Ansäuern mit Essigsäure aber **Allantoin** erhalten wird. Durch längeres Stehenlassen der essigsauren Lösung erhält man aus ihr auf Alkoholzugabe als Produkt einer weiteren Oxydation saures **allantoxansaures Kalium.** Durch weitere Oxydation in essigsaurer Lösung entsteht **oxalursaures Kalium.**

Die Oxydationslauge selbst muß also ein diesen verschiedenen Produkten gemeinsames Zwischenprodukt enthalten. Eine **Oxyacetylendiurein-carbonsäure** erklärt die Tatsachen in befriedigender Weise. Die vorliegende Arbeit bringt Versuche zu ihrer Darstellung und Beiträge zur Kenntnis ihr nahestehender Stoffe.

Es wurden zunächst etwa 20 verschiedene Versuche zur **Reduktion der Oxydationslauge** von Harnsäure angestellt. Als Reduktionsmittel wurden Natriumamalgam oder Zinkstaub angewendet. Die Versuche teilen sich in drei Reihen. Einmal wurde die Oxydationslauge, in der Oxyacetylendiurein-carbonsäure anzunehmen ist, unmittelbar der Reduktion unterworfen. Bei der zweiten Reihe wurde angesäuert, wobei Oxyacetylendiurein entstehen wird, und dieses nach erneutem Alkalischmachen reduziert. In einer dritten Versuchsreihe wurde die saure Lösung, in der Oxyacetylendiurein anzunehmen war, reduziert.

Das Ergebnis der gesamten Versuchsreihe war negativ. Ein Nachweis von Oxyacetylendiurein-carbonsäure oder Oxyacetylendiurein gelang nicht; und zwar unter Bedingungen, unter denen das erwartete Reduktionsprodukt Acetylendiurein sicher zu fassen gewesen wäre, wenn es entstanden wäre. Beide eben genannten Zwischenprodukte sind daher nach wie vor hypothetisch. Aber bei den zahlreichen verschiedenartigen Versuchen wurde keine Beobachtung gemacht, die ihrer Annahme als Zwischenprodukten bei der alkalischen und neutralen Oxydation der Harnsäure widerspräche.

Durch Einwirkung von **Kupferammoniak-sulfat-Lösung** wurde aus der **Oxydationslauge** ein Salz gewonnen, das nach Vergleichsversuchen an Lösungen von **Allantoin, Allantoinsäure, Oxalursäure, Oxalsäure** und **Acetylendiurein** von den aus diesen Lösungen fallenden Kupfersalzen verschieden und als ein **Cupri-Ammoniumsalz** der **Oxyacetylendiurein-carbonsäure** anzusehen ist. Beim Versuche, die organische Komponente aus dem Salze zu isolieren, trat jedoch weitgehende Zersetzung zu Oxalsäure ein.

Die **5-Oxy-pseudoharnsäure**, die Zwischenprodukt bei der sauren Oxydation der Harnsäure ist, konnte als Zwischenprodukt bei der alkalischen Oxydation ausgeschlossen werden. Auch für die Oxalursäurebildung aus Harnsäure scheidet sie als Zwischenprodukt aus. Immerhin konnte die interessante Fesstellung gemacht werden, daß **Oxalursäure** aus 5-Oxy-pseudoharnsäure entsteht.

Beim Zusammenschmelzen von **Mesoxalsäure** und **Harnstoff** wurden Abbauprodukte der Harnsäure erhalten, die auch bei ihrer Oxydation entstehen. Es wurde festgestellt, daß sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit **Oxalursäure** und **Oxalsäure** bilden, während bei Gegenwart von wenig Wasser etwas **Allantoin** erhalten wird. Obwohl bei der Bildung dieser Stoffe aus Harnsäure Oxyacetylendiurein-carbonsäure als Zwischenprodukt angenommen wird, läßt sich ihr Entstehen aus Mesoxalsäure und Harnstoff einfacher und ebenso gut ohne Annahme von Oxyacetylendiurein-carbonsäure als Zwischenprodukt erklären.

Den Reduktionsversuchen an der Oxydationslauge der Harnsäure stehen gegenüber **Oxydationsversuche mit Acetylendiurein.** Dieses wird durch Wasserstoffsuperoxyd in **Allantoin** und **Cyanursäure** übergeführt. Die Bedingungen dieser Oxydation wurden klargestellt, und es gelang, Allantoin seinerseits durch Wasserstoffsuperoxyd in Cyanursäure überzuführen.

Eine Grundlage für die in der Arbeit dargelegte Auffassung vom Oxydationsmechanismus der Harnsäure ist die Annahme, daß das Carboxyl der hypothetischen Oxyacetylendiurein-carbonsäure sehr leicht abspaltbar ist. Es gelang nun, an der **Acetylendiurein-dicarbonsäure**, deren Darstellung wesentlich verbessert wurde, zu zeigen, daß einer an einem Acetylendiurein-Ringsystem sitzenden Carboxylgruppe tatsächlich eine leichte Abspaltbarkeit zukommt. Die Acetylendiurein-dicarbonsäure gibt beim Erhitzen oder beim Kochen ihrer wässrigen Lösung 2 Mole Kohlensäure ab. Der Verlauf der Kohlensäureabspaltung wurde quantitativ verfolgt.

Im Anhang wird eine bequeme Darstellung von **Parabansäure** durch Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung beschrieben.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.